

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
Akad.M.F.NAĞIYEV ad. KİMYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

AYMAN AVAD ALI ABDEL RAZİK

LNXMGI-XAL204 (LN: SM, EU, YB, PR, CE, ND, GD, TB)
TIPLI KERAMIKI PIQMENTLƏRİN SINTEZI VƏ
XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

2303.01 - Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Бакы – 2014

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Ümumi və qeyri-üzvi kimya kafedrasında "Qeyri-üzvi materialşünaslıq" elmi-tədqiqat laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

Kimya elmləri doktoru, professor

T.M.İLYASLI

Rəsmi opponentlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

M.M.AĞAHÜSEYNOVA

Kimya elmləri doktoru, professor

Ö.M.ƏLİYEV

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Texniki Universiteti

("Kimya" kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi "_04_" 04_ 2014-cü il tarixdə saat ___ AMEA akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunda fəaliyyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 29.

Dissertasiya ilə AMEA akad. M.F. Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "___" _____ 2014-cü il tarixdə göndərilmişdir.

**Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, kimya elmləri namizədi, b.e.i.**

S.Ə.ƏLİYEVA

Mövzunun aktuallığı pigmentlər farfor-fayans istehsalında məmulatların alınması məqsədilə geniş istifadə edilir. Onlar, həmçinin, plastmas, polimer və şüşələrdə ətraf mühitin təsirinə qarşı davamlı rəngləyici pigment kimi istifadə edilir. Keramiki pigmentləri kristal quruluşlarına görə təsnif etmək olar. Şpinel, korund, sirkon, qranat tipində kristallaşan pigmentlər geniş tədqiq edilir. Onları müvafiq oksidlərdən və duzlardan hazırlanmış sixtanın keramik üsulla, yüksək temperaturda (1000-1400°C) bişirilməsi yolu ilə alırlar. Xromofor elementlər tərkibə sixta hazırlanarkən qatılır. Pigment alınması üçün xammal kimi yüksək təmizliyə malik təbii minerallar, zənginləşdirilmiş və təmizlənmiş mineral ehtiyatlar və ya yüksək təmizlikli kimyəvi reaktivlərdən istifadə edilir. Kənar qarışıqlar, təsadüfi və nəzarət olunmayan aşqarlar pigmentin keyfiyyətini pisləşdirir. Təbii şpinel, korund, sirkon və qrantlar ağ rənglidir və bu şəkildə pigment kimi istifadəyə yaramır. Pigment keyfiyyəti vermək üçün onlar rəng əmələgətirici elementlərlə aşqarlanırlar. Aşqarlayıcı element kimi müxtəlif d- və f- keçid elementlərindən istifadə edilir. Belə xromofor elementlər 5%-ə qədər tərkibə vurulduqda qeyri-üzvi pigment alınır və tərkibin xromofor xassəsini intensivləşdirir. Keramiki pigmentlərin uzunmüddətli xarici təsirə qarşı davamlı olması onların mühüm xassəsidir. Digər tərəfdən, görünən spektrin müxtəlif dalğa uzunluqlarına uyğun və fərqli tonarlı rəng qammaları da keramiki pigment üçün əsas göstəricidir. Ona görə də müxtəlif rəng çalarlarına malik, xarici təsirə qarşı davamlı olan, nanoölçülü mükəmməl səthli kristallik pigmentlərin alınması aktual məsələdir.

İşin məqsədi və vəzifələri. İşin məqsədi nadir torpaq elementləri ilə aşqarlanmış şpinel əsaslı, nanoölçülü kristallik pigmentlərin alınması, nadir torpaq elementlərinin (və onların kombinasiyasının) pigmentlərin rəng çalarlarına təsirinin tədqiqi və onların sintezinin elmi əsaslarının yaradılmasıdır.

Qoyulan məqsədə çatmaq üçün dissertasiya işi qarşısında aşağıdakı məsələlər qoyulmuşdur:

Əvvəlcədən hazırlanmış malein turşusunun dihidrazidi metalkomplekslərindən ibarət sələfi maddələrin yanma metodu ilə nanoölçülü $Mg_{1-x}Ln_xAl_2O_4$, $Mg_{1-2x}[Ce_xLn_x]Al_2O_4$ və $Mg_{1-3x}[Ce_xPr_xLn_x]Al_2O_4$ kristallarının sintezi. Sintezin müxtəlif mərhələlərində nümunələrin derivatoqrafik və rentgenoqrafik analizlərini aparmaqla sintez prosesinin mexanizmini və termiki emalın optimal rejimini müəyyənləşdirmək. Hissəciklərin kristallaşma dərəcəsini və orta ölçülərini Şerer üsulu ilə hesablamaq və elektron mikroskopu vasitəsilə müxtəlif ölçülü nanohissəciklərin payını təyin etmək. Nümunələrin optiki xassələrinin (ultrabənövşəyi, görünən və infraqırmızı oblastlarında udma və əks etmə spektrlərinin çəkilməsi) tədqiqi. Bəzi nümunələrin rəngli şirə hazırlanana qədər və sonra piqment keyfiyyətlərini müəyyən etmək. Əks etmə spektroskopiyaya və xüsusi proqramların köməyi ilə piqmentlərin rəng parametrlərini $L^*a^*b^*$ araşdırmaq. Hazırlanmış rəngli şirələrə və tozlvəri piqmentlərə turşu və aqressiv mühitin təsirini öyrənmək. Bəzi fiziki parametrlərin nanohissəciklərin ölçülərindən asılılığını təyin etmək.

İşin elmi yeniliyi. Dissertasiya işində aşağıdakı mühüm elmi nəticələr alınmışdır. Sələfi maddələrin yandırılması yolu ilə nadir torpaq elementləri ilə modifikasiya olunmuş şpinel quruluşlu $Mg_{1-x}Ln_xAl_2O_4$, $Mg_{1-2x}[Ce_xLn_x]Al_2O_4$ və $Mg_{1-3x}[Ce_xPr_xLn_x]Al_2O_4$ tərkibli maddələrin sintez rejimi işlənilmişdir. Derivatoqrafik və rentgenoqrafik analizlərin köməyi ilə müəyyən edilmişdir ki, metalkompleks kompozisiyaların yanması $350^\circ C$ -yə kimi, kristallaşması isə $700^\circ C$ -dən yüksək temperaturlarda baş verir. Daha mükəmməl şpinel quruluşuna malik kristallar isə $1000^\circ C$ -dən sonra formalaşır və termiki emal temperaturu artdıqca nanohissəciklərin ölçüləri 25 nm-ə qədər böyüyür. Ultrabənövşəyi və görünən sahədə udma spektrləri çəkilmiş, nümunələrin qadağan olunmuş zolağının eni və aşqar səviyyələrin aktivləşmə enerjiləri müəyyən edilmişdir. Aşqarlanmış nanokristalların xətti ölçüləri artdıqca qadağan olunmuş zolağın eni azalır. Şpinel fazaların İQ spektrində oktaedrik AlO_6 və tetraedrik MgO_4 qrupların rəqsi hərəkətinə aid olan udma tezlikləri təyin edilmişdir. Piqmentlərin iştirakı ilə minalanmanın texnoloji parametrləri əsasında keramik səthin rəngli şirələnməsi aparılmışdır.

İşin praktiki əhəmiyyəti. İşdə alınan bəzi tərkiblər (xüsusən seriumla aşqarlanmış nümunələr) keramiki piqment kimi səthlərin şirələnməsində bilavasitə istifadə edilə bilər. Ağ rəngli $MgAl_2O_4$ birləşməsindən fərqli olaraq lantanoidlərlə modifikasiya edilmiş nümunələrdə müxtəlif rəng çalarları alınmışdır: $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ tərkibləri sarı və sarımtıl rəngli, $Ce_xLn_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ tərkibləri sarı rəngli, $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ tərkibləri qırmızı-çəhrayı rəngli, $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ tərkibləri qırmızı-palid rəngli və $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ tərkibləri qırmızı-çəhrayı rənglidir.

Aprobasiya. Dissertasiya işi BDU-nun “Ümumi və qeyri-üzvi kimya” kafedrası, “Qeyri-üzvi materialşünaslıq” ETL-nin seminarlarında və bir sıra respublika və beynəlxalq əhəmiyyətli konfranslarda müzakirə edilmişdir:

“Diplomatiya- elmi və kimyəvi nailiyyətlər”, I Beynəlxalq konfrans (İsgəndəriyyə, Misir-2012); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89 və 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VI və VII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2012 və 2013); Kimya və kimyəvi texnologiyaya aid I Beynəlxalq konfrans (Bakı, 2013); Məsələli və tozvari materiallara aid I Beynəlxalq simpozium və sərgi (Türkiyə, 2013); “Kondensləşmiş mühitdə və fazalararası sərhəddə fiziki-kimyəvi proseslər” Ümumrusiya konfransı (Voronej, 2012); Gənc alim, aspirant və tələbələrin “Kimya və nanomateriallar” VII Mendeleev ümumrusiya konfransı (Sankt-Peterburq, 2013); “Şimalda gənclər və elm” XVII ümumrusiya elmi konfransı (Sıktıkvar, 2013).

Dərc olunmuş elmi əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 15 elmi əsər, o cümlədən, resenziya olunmuş elmi jurnallarda 9 məqalə, elmi konfransların dərgilərində 6 məruzə tezisi çap olunmuşdur.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya girişdən, beş fəsildən, əsas nəticələrdən, 129 adda istinad edilmiş elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 183 səhifəlik həcmə malikdir. Bu ümumi həcm 100 səhifəsini işin əsas mətni, qalan hissəsini qrafiklər (101 şəkil) və cədvəllər (51 cədvəl) təşkil edir.

Birinci fəsildə son 10 il ərzində alınmış keramiki piqmentlər haqqında ədəbiyyat məlumatı verilir. Piqmentlər rəng əmələgətirmə xüsusiyyətlərinə və matrisalarına görə təsnif edilir. Rəng əmələ

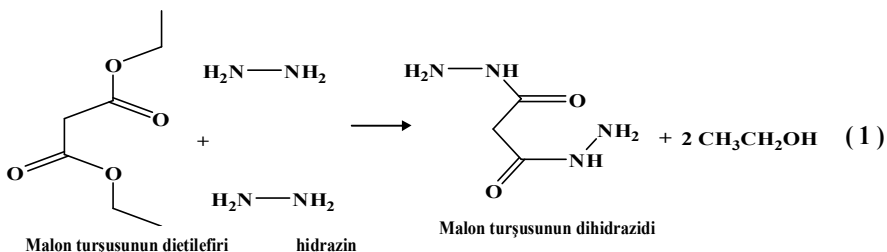
gətirməsinə görə idio-xromatlar (özü rəngli) və allo-xromatik (müxtəlif xromoforların köməyi ilə rənglənən) olmaqla iki qrupa bölünür. Matrisalarına görə keramiki piqmentlər ikikomponentli oksidlər (məsələn, SnO_2 , TiO_2 , ZnO) və daha mürəkkəb tərkibli oksidlər (məsələn, ZrSiO_4 , MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4) və s. kimi ayırd edilir. Məlumdur ki, xromofor kimi d - və f -elementlərindən istifadə edilir. d - keçid elementləri Fe , Cr , Mn , Ni , Co , Cu , V və s. və f -keçid elementləri, əsasən, lantanoidlərlə (Ce , Pr , Nd , Eu , Sm və s.) aşqarlanmış binar və daha mürəkkəb rəngli piqmentlərə misallar göstərilir. Həmçinin, qeyd olunur ki, xromofor element qatılığından və daxil edildiyi matrisadan asılı olaraq müxtəlif rənglər verə bilər. Məsələn, Cr^{3+} ionları əsasən yaşıl rəng əmələ gətirirlər, lakin $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ piqmenti çəhrayı rənglidir, qatılığı çox olduqda yaqut rəngi də əmələ gətirə bilər. Şpinel əsaslı piqmentlər daha geniş təhlil edilir. Keramiki piqment kimi tətbiq edilən d -elementlərinin iştirakı ilə $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, MgFe_2O_4 və $\text{MgAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ tərkiblər misal göstərilir.

İkinci fəsil tədqiqat nümunələrini sintez etmək üçün bilavasitə istifadə edilən kimyəvi reaktivlər və onların təmizlik dərəcəsi haqqında məlumatlara həsr edilmişdir. Bu fəsidə, həmçinin, ayrı-ayrı duz məhlullarının hazırlanması və məhlulların qarışdırılma metodu şərh olunur.

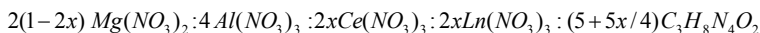
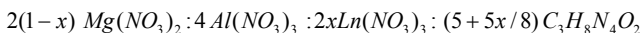
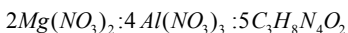
Məlumdur ki, piqmentlərin keyfiyyəti və rəng çalarları onların alınma üsullarından, səthlərinin mükəmməlliyindən, bircinsliyindən və hissəciklərin ölçülərindən asılıdır. Bu fəxımdan II fəsildə praktikada daha çox tətbiq edilən keramiki piqmentlərin alınma üsulları analiz edilir. Kimyəvi çökdürmə, hidrotermal, zol-gel (o cümlədən, limon turşusu geli ilə) və aşağıtemperaturlu yanma üsullarının, metodlarının mahiyyəti açıqlanır, onların üstünlükləri və çatışmazlıqları qeyd edilir. Analiz nəticəsində aşağıtemperaturlu yanma metoduna üstünlük verilir. Bunun üçün əvvəlcədən hazırlanmış metal üzvi birləşmələrdən – sələfi maddələrdən istifadə edilir. Bu üsul mürəkkəb tərkibli oksidlərin, onların aşqarlanmış bircins kristal tozlarının, müxtəlif xromoforlarla mükəmməl səthə malik nanohissəciklərin, həmçinin böyük xüsusi səthə malik

ultradispers nanohissəciklərin alınmasına imkan yaradır. Metod sadəliyi və aşağı temperaturda aparılması ilə fərqlənir.

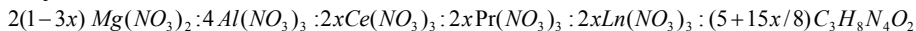
Bu üsul bir neçə mərhələdə həyata keçirilir. Birinci mərhələdə əsas və aşqarlayıcı metalların nitrat duzlarının müəyyən qatılıqlı məhlulları və malon turşusunun dihidrazidinin spirt məhlulu hazırlanır. Malon turşusunun dihidrazidi $C_3H_8N_4O_2$ belə hazırlanır: Malon turşusunun dietil efinin 1 molu ilə 2 mol hidrazin hidrat intensiv qarışdırılır. Alınan malon turşusunun dihidrazidi az və ya bir az sarıya çalan kristallik maddədir. O, etil spirtində yaxşı həll olur.



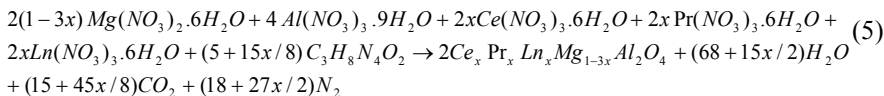
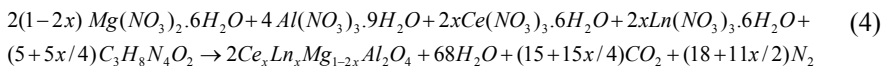
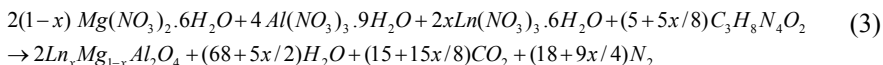
Lantanoidlərin nitrat duzlarının məhlulu hesablanmış miqdar lantanoid oksidlərinin 50-60⁰C-də nitrat turşusunda (65%) həll edilməsi ilə alınır. $Mg(NO_3)_2$ və $Al(NO_3)_3$ duzlarının məhlulları isə müvafiq duzların destillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanır. İkinci mərhələdə metalların nitrat məhlulları malon turşusunun dihidrazidinin spirt məhlulu ilə aşağıdakı nisbətlərdə qarışdırılır:



və ya



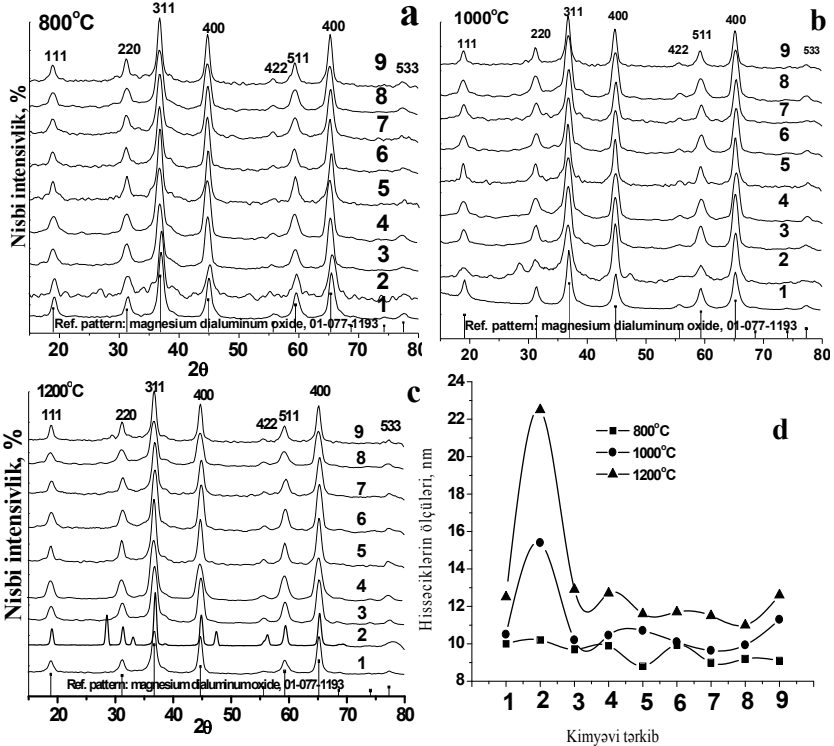
Malon turşusunun dihidrazidi adətən bir qədər (~5%) çox götürülür. Əgər şpinel fazası iki və ya üç lantanoidlə eyni zamanda aşqarlanırsa, onda onların mol cəmi Mx qədər götürülür. Hazırlanmış sulu-spirtli məhlul açıq havada qızdırılır. Əvvəlcə məhlul qatılışır və müəyyən hala çatdıqdan sonra işıq saçmaqla parçalanma və əmələgəlmə prosesi davam edir:



Bu mərhələdə mineral tərkibi $Mg_{1-x}Ln_xAl_2O_4$, $Mg_{1-2x}Ce_xLn_xAl_2O_4$ və $Mg_{1-3x}Ce_xPr_xLn_xAl_2O_4$ -ə amorf tozvari maddə alınır. Üçüncü mərhələdə amorf tozların 800, 1000 və 1200°C-də 2 saat müddətində termiki emalı aparılır. Bu yolla 400-dən çox nümunə sintez edilmişdir. İkinci fəsildə, həmçinin, nümunələrin tədqiqat metodları şərh edilir və istifadə edilən analiz cihazlarının adı və markaları göstərilir. Nümunələrin analizi termoqravimetrik (Derivatoqraf SDT2960), rentgenfaza (Bruker D8 ADVANCE difraktometri), mikroskopik (ışığılandırıcı elektron mikroskop (ПЭМ), модальный Zeiss EM 10, 60 кВ) analizləri, həmçinin İQ və UB-görünən dalğa oblastlarında udma spektrlərinin, görünən oblastda əksətmə diffuzion spektrlərin çəkilməsi və təhlili vasitəsi ilə aparılmışdır. Hissəciklərin ölçüləri rentgenreflekslərin eninə əsasən Şerer formulu ilə hesablanmışdır. Nümunələrin rəng parametrlərini $CIE - l^*a^*b^*$ təyin etmək üçün xüsusi rəng təyinedici proqramdan istifadə edilmişdir.

Üçüncü fəsil lantanoidlərlə aşqarlanmış $Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$ ($Ln - Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}$ və Yb^{3+} ; $x = 0,05$ və $0,1$) şpinel fazalarının sintezinə və tədqiqinə həsr edilmişdir. Sintez ikinci fəsildə göstəriləni kimi eyni şəraitdə həyata keçirilmişdir. Lakin termoqravimetrik analizin nəticələrinə görə ayrı-ayrı lantanoidlər üçün sintez prosesinin gedişatında müəyyən qədər fərqlər müşahidə olunur. TG , DTA və DTG əyriyinə əsasən (2) reaksiyası ilə alınan başlanğıc maddə qızdırılarkən əvvəlcə tərkibdən sərbəst və hidratlaşmış su çıxır, sonra quru substratın parçalanması ilə tərkibdən CO , CO_2 , NO_2 qazları ayrılır və nəhayət, endotermik

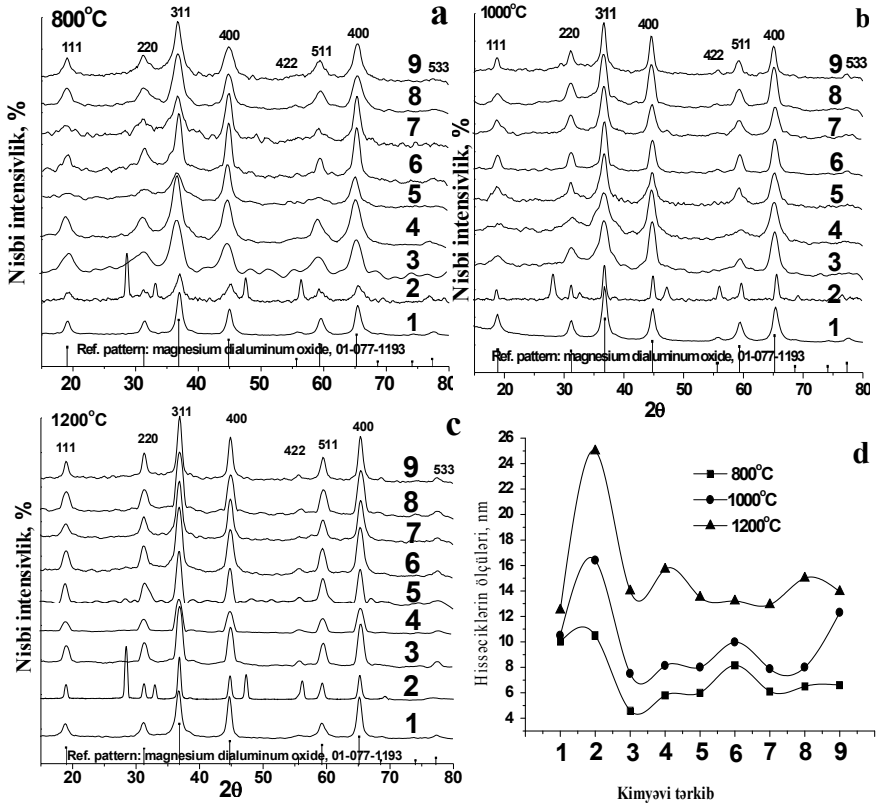
və ekzotermik reaksiyalarla şpinel fazası formalaşır. Beləliklə, malon turşusunun dihidrazidlərinin iştirakı ilə metalkompleks birləşməsinin şpinel fazasına qədər formalaşması üç mərhələdə baş verir: sərbəst və hidratlaşmış suların ayrılması, kompleksin parçalanması və üzvi hissənin yanması və şpinel quruluşlu kristallik fazanın formalaşması. Prosesin son mərhələsi, yəni şpinel fazasının kristallaşması 700°C-dən başlayaraq baş verir.



Şəkil 1. $MgAl_2O_4$ (1) и $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ ($Ln-Ce^{2+}$ (2), Pr^{3+} (3), Nd^{3+} (4), Sm^{3+} (5), Eu^{3+} (6), Gd^{3+} (7), Tb^{3+} (8) və Yb^{3+} (9); nümunələrinin difraktoqramları (a,b,c) və müxtəlif temperaturda termiki emal edildikdən sonra hissəciklərin ölçüləri.

Təmiz və bütün aşqarlanmış şpinel fazalı nümunələr 800, 1000 və 1200°C –də 2 saat müddətində termiki emal edilmişdir. Nümunələrin hamısının difraktoqrammaları, İQ, UB- görünən oblastlarda udma spektrləri çəkilmişdir. Şəkil 1-də müxtəlif temperaturlarda termiki emal edilmiş $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ tərkibli nümunələrin

difraktoqrammaları verilmişdir. Göründüyü kimi, nümunələr yalnız şpinel quruluşuna malikdir. Yalnız seriumla aşqarlanmış nümunələrdə şpinel fazası ilə yanaşı CeO_2 fazası üçün xarakterik olan zəif rentgen reflekslər də müşahidə edilir. Seriumun miqdarı tərkibdə artdıqca CeO_2 -yə aid olan rentgen reflekslərin intensivliyi də artır (şəkil 2). Şəkil 1,d-də hissəciklərin Şererin formulu ilə hesablanmış ölçüləri verilmişdir.



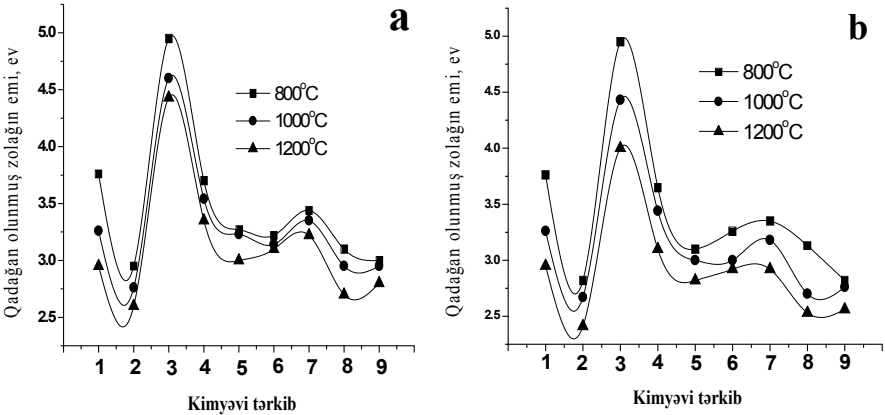
Şəkil 2. $MgAl_2O_4$ (1) и $Ln_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ ($Ln-Ce^{3+}$ (2), Pr^{3+} (3), Nd^{3+} (4), Sm^{3+} (5), Eu^{3+} (6), Gd^{3+} (7), Tb^{3+} (8) və Yb^{3+} (9)); nümunələrin difraktoqramları (a,b,c) və müxtəlif temperaturda termiki emal edildikdən sonra hissəciklərin ölçüləri.

$$D = (0.9\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (6)$$

Burada, D-kristalların ölçüləri (nm); λ -CuK α şüalarının dalğa uzunluğu (nm); β -Rentgen refleksin eninin yarısı (radiaula); θ -Breqq bucağı (dərəcə ilə)

Göründüyü kimi nümunələrin termiki emal temperaturu yüksək olduqca, hissəciklərin ölçüləri də bir o qədər böyük olur. Maraqlıdır ki, seriumla aşqarlanmış şpinel fazalarının və 800, 1000⁰C-də termiki emal edilmiş şpinel fazalarının ölçüləri anomal yüksək olur.

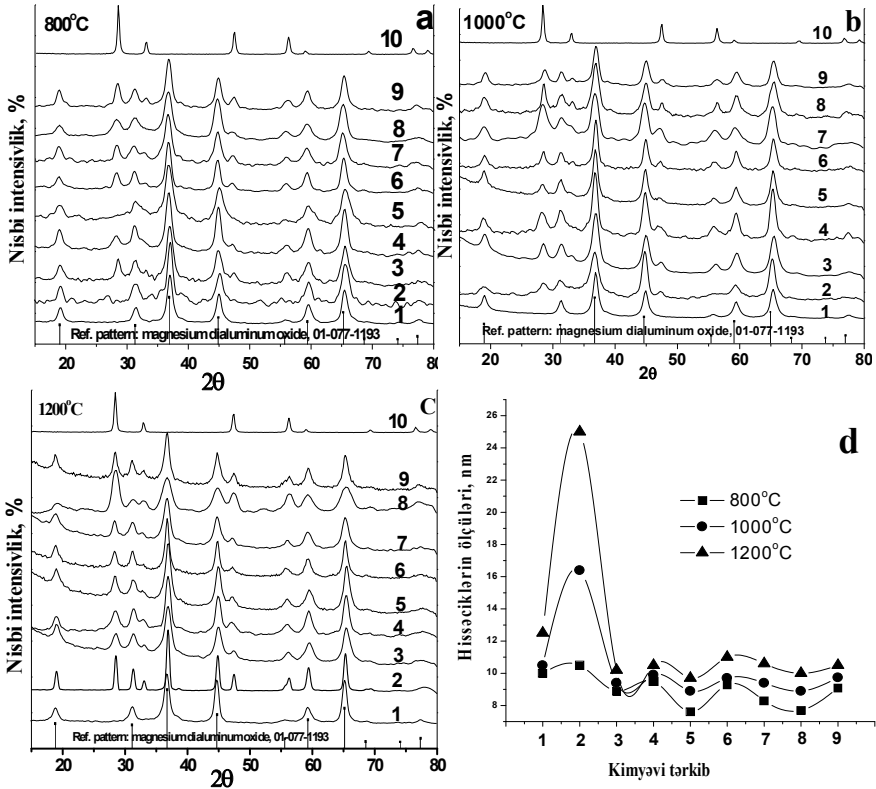
Dissertasiya işində işıqlandırıcı elektron mikroskopda (IEM) çəkilmiş bir sıra fotolar verilmişdir. IEM fotolarına əsasən təyin edilmiş ölçülər difraktoqrammalara əsasən Şerer metodu ilə hesablanmış ölçülərə uyğun gəlir. Şəkil 2-də $Ln_{0,1}Mg_{0,9}Al_2O_4$ fazalarının difraktoqramları və hissəciklərin ölçüləri verilmişdir. Şəkil 2-də nümunələrin şpinel quruluşlu olmaları təsdiq edilir. UB–görünən oblastda çəkilmiş udma spektrinə əsasən təyin edilmiş məxsusi udma sərhədi həm təmiz $MgAl_2O_4$ -də, həm də aşqarlanmış nümunələrdə hissəciklərin ölçüləri artdıqca qırmızı işığa tərəf sürüşür və eyni zamanda hissəciklərin ölçülərinin nanometrik diapozonunda qadağan olunmuş zolağın kiçilməsi baş verir.



Şəkil 3. $MgAl_2O_4$, $Ln_{0,05}Mg_{0,95}Al_2O_4$ (a) и $Ln_{0,1}Mg_{0,90}Al_2O_4$ (b) ($Ln-Ce^{3+}$ (2), Pr^{3+} (3), Nd^{3+} (4), Sm^{3+} (5), Eu^{3+} (6), Gd^{3+} (7), Tb^{3+} (8) və Yb^{3+} (9)) fazalarının 800, 1000 və 1200⁰C –də termiki emal edilmiş nümunələrinin optiki qadağan olunmuş zolaqlarının tərkib və termiki emal temperaturundan asılılığı.

İşin dördüncü fəslində $Ce_xLn_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ tipli tərkiblərin ($x=0,05$ və $0,1$) sintezi və onların tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

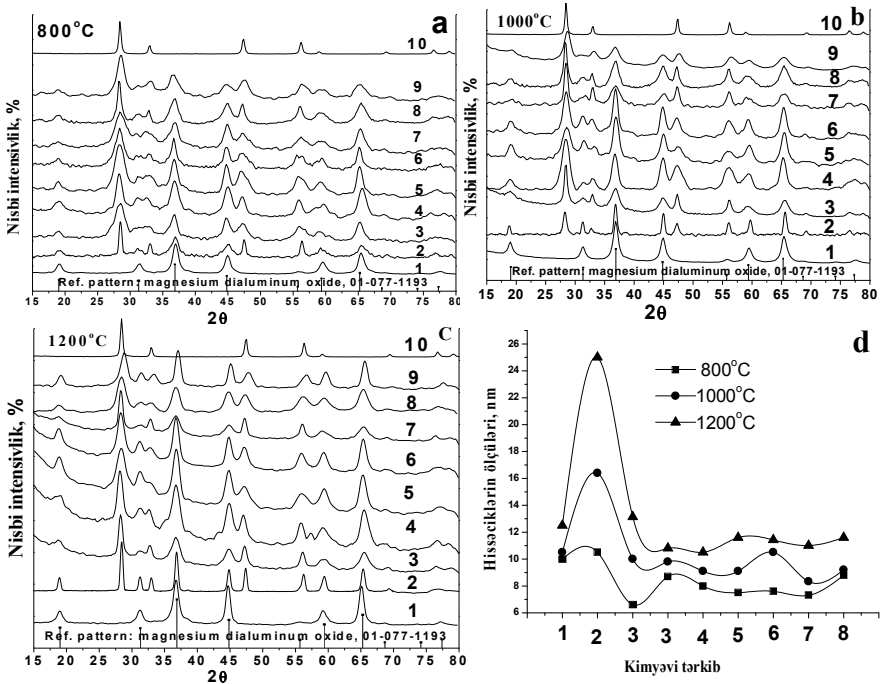
Nümunələrin hazırlanması və sintezi III fəsildə verilmiş üsula uyğun aparılmışdır. Alınmış məhsulların termoqravimetrik analizi aparılmışdır. TG, DTA və DTG əyriələrindən müəyyən edilmişdir ki, sintez prosesi üç mərhələdə gedir. I mərhələdə sərbəst və əlaqəli suyun ayrılması, II mərhələdə metalkompleksin parçalanması və onun üzvi hissəsinin yanması nəticəsində CO, CO₂, NO_x və N₂ qazlarının ayrılması baş verir. III mərhələdə şpinel fazası formalaşır. TG əyrisindən görünür ki, 800°C-də nümunələrin kütləsi stabilləşir və ondan sonra termiki effekt müşahidə olunmur.



Şək.4. Termiki emal edilmiş MgAl₂O₄(1), Ce_{0,0}Mg_{0,95}Al₂O₄(2), Ce_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,90}Al₂O₄(3-9) (Ln- Pr³⁺(3), Nd³⁺(4), Sm³⁺(5), Eu³⁺(6), Gd³⁺(7), Tb³⁺(8), Yb³⁺(9)) və CeO₂(10) nümunələrin difraktoqramaları (a,b,c) və nümunələrin ölçülərinin temperaturundan asılılığı (d).

İlkin sintezdən sonra nümunələr 800, 1000, 1200°C-də 2 saat ərzində termiki emal edilmiş və sonra onların rentgenoqramları

çəkilməmişdir. Rentgenoqramlara əsasən müəyyən edilmişdir ki, alınmış fazalar şpinel quruluşudur və onlarda bəzi daxilolma fazalar görünür. Bizə belə gəlir ki, bu fazalar CeO_2 və yaxud $Ce_{1-y}Ln_yO_{2-y/2}$ –yə aiddir. Şək. 4 (a,b və c) və şək. 5 (a, b, c). Rentgen reflekslərinin eninə əsaslanaraq Şerer metodu ilə hissəciklərin ölçüləri hesablanmışdır. Hissəciklərin orta ölçüsünün temperaturdan asılılığı qrafiki olaraq şək. 4 və 5-də verilmişdir. Elektron mikroskopunun köməyi ilə müəyyən ölçülərə malik nanohissəciklər müəyyənləşdirilmişdir. Tədqiqat nəticəsində aşkar edilmişdir ki, nanohissəciklər sferik və müstəvi şəkildədirlər. Müşahidə edilmiş hissəciklərin ölçüləri Şerer metodu ilə müəyyən edilmiş və eksperimentdən alınan ölçülərlə uzlaşır.



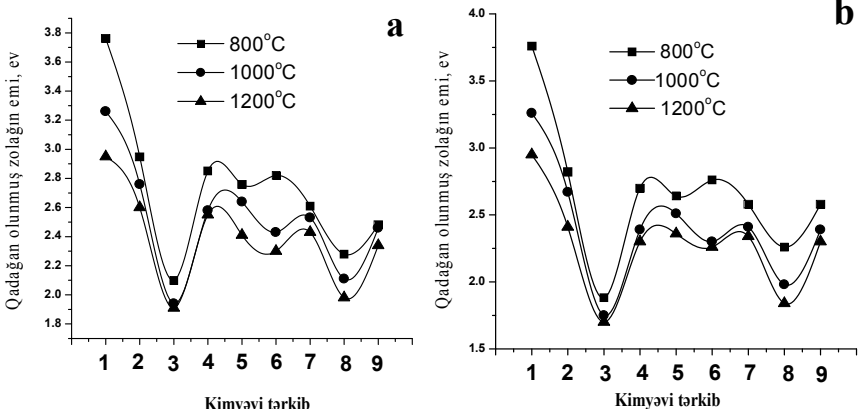
Şəkil 5. Müxtəlif temperaturalarda termiki emal edilmiş $MgAl_2O_4$ (1), $Ce_{0,1}Mg_{0,90}Al_2O_4$ (2) və $Ce_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,80}Al_2O_4$ (3-9), $(Ln-Pr^{3+}(3), Nd^{3+}(4), Sm^{3+}(5), Eu^{3+}(6), Gd^{3+}(7), Tb^{3+}(8), Yb^{3+}(9))$ və CeO_2 (10) nümunələrin difraktoqrammaları (a, b, c) və nümunələrin ölçülərinin termiki emal temperaturundan və tərkibdən asılılığı (d).

$Ce_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,90}Al_2O_4$ və $Ce_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,80}Al_2O_4$ nümunələri 800, 1000, 1200°C-də 2 saat müddətində dəmləndikdən sonra

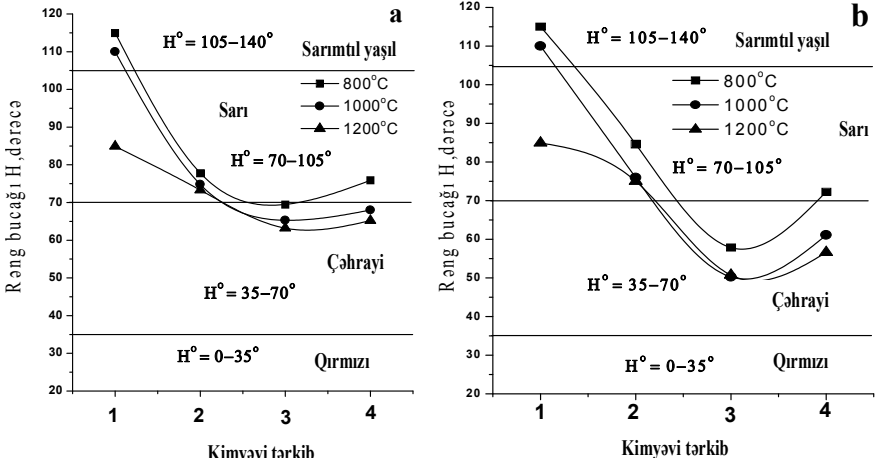
onların UF – görünən oblastında udma spektrləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, dəmləmə temperaturunun artması ilə nanohissəciklərin xətti ölçüləri artır və qadağan olunmuş zonanın qiyməti azalır, belə ki, məxsusi udma sərhədi qırmızı spektrə tərəf sürüşür. Aşqarlanmamış $MgAl_2O_4$ -də sürüşmə 300 nm-dən 350 nm-ə qədər baş verir. Aşqarlanmış kristallarda məxsusi udma spektrlərinin sərhədi 450-500 nm-ə çatır.

Şək. 6– da nümunələrin qadağan olunmuş zolağının eninin termiki emaldan asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi, tərkibində serium olan nümunələrin məxsusi udma səddinin yerdəyişməsinə ən çox terbium və prazeodim təsir edir. Belə ki, nümunələrə aşqar kimi daxil edilən terbium və prazeodim elementləri məxsusi udma səddini qırmızı işığa tərəf sürüşdürür.

Nümunələrin rəng parametrləri işığın görünən dalğa oblastında diffuziya əks etmə spektrlərinə görə müəyyən edilmişdir. Diffuziya əks etmə spektrlərinə görə rəng parametrlərinin hesablanması üçün xüsusi proqramdan istifadə edilmişdir. (Bu proqramın mahiyyəti və ondan istifadə qaydası dissertasiyanın II fəslində şərh edilmişdir). Müəyyən edilmişdir ki, L^* , a^* , b^* , c^* və h^* rəng parametrləri bütün nümunələr üçün müsbət qiymətlər alır. Parametrlərin qiymətlərinin kombinasiyası nümunələrin rənginin sarı və qırmızı arasında dəyişdiyini göstərir.



Şəkil 6. $MgAl_2O_4$ (1), $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (2) və $Ce_xLn_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ ($x=0.05$ (a) və $x=0.10$ (b)) ($Ln-Pr^{3+}$ (3), Nd^{3+} (4), Sm^{3+} (5), Eu^{3+} (6), Gd^{3+} (7), Tb^{3+} (8) и Yb^{3+} (9)) nümunələrinin qadağan olunmuş zolaqlarının termiki emaldan və tərkibdən asılılığı.



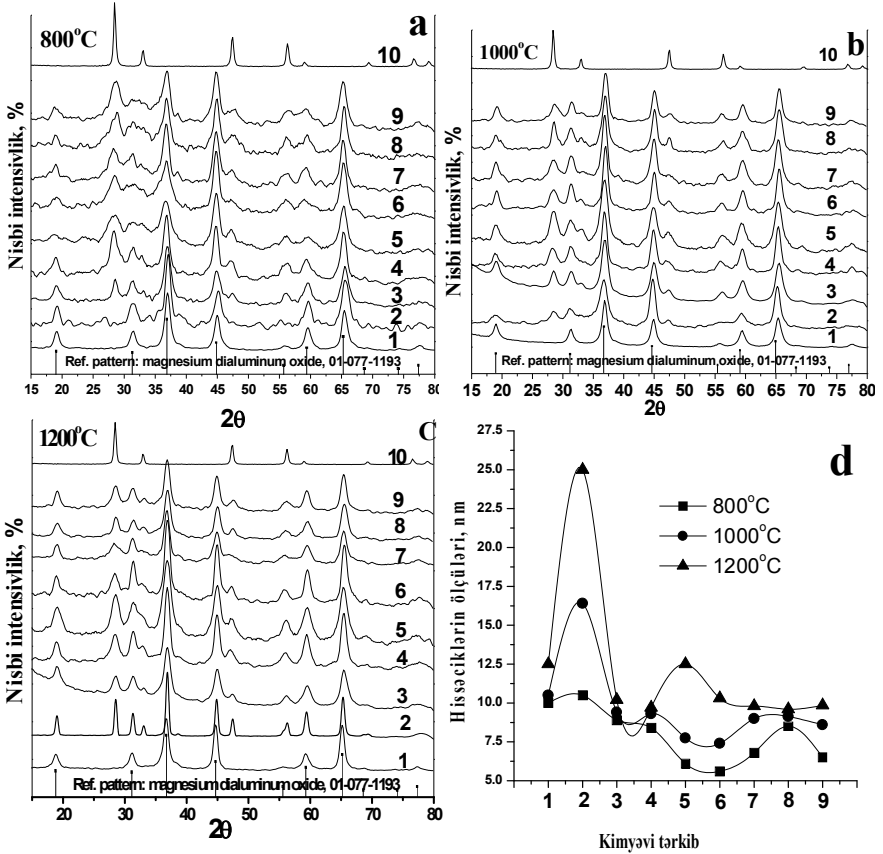
Şəkil 7. $MgAl_2O_4(1)$, $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4(2)$, $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4(3)$, $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4(4)$ və $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4(4)$ nümunələrinin rəng bucağının tərkibdən ($x=0.05(a)$ və $x=0.10(b)$) və termiki emal temperaturundan aşılılığı

$Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4(a)$ və $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4(b)$ nümunələrinin müxtəlif temperaturalarda dəmləndikdən sonra diffuziya əksətmə spektrləri verilmişdir (şəkil 7). Həqiqətən də nümunələrin rəngi çəhrayıdır və rəng çaları $\lambda = 540 \text{ nm}$ dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Rəngin əmələ gəlməsi seriumun qadağan olunmuş zolaq daxilində yerləşən 4f elektronlarının yaratdığı energetik səviyyələrdən elektronların keçiricilik zonasına keçməsi ilə bağlıdır.

Dəmləmə temperaturunun artması (yəni hissəciklərin böyüməsi) və nümunələrin prozeodium və terbiyum əlavə aşqarlanması nəticəsində bu keçidin dalğa uzunluğu bir qədər artır və nümunələrin rənginin qırmızıya tərəf daha çox sürüşməsinə səbəb olur. Bu zaman c^* rəng parametrinin qiyməti artır. Şəkil 8- dən görüldüyü kimi intensivlik parametri h^* $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ tərkibli nümunələr üçün $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ tərkibli nümunələrə nisbətən daha böyük qiymət alır.

Bəşinci fəsil $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ tərkibli nümunələrin sintezinə və tədqiqinə həsr edilmişdir. Burada $x=0,05$ və $x=0,10$ qiymətlərinə malik olan nümunələrdə Ln-Nd, Sm, Eu, Gd, Tb və Yb elementləridir. $Ce_{0,01}Pr_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,70}Al_2O_4$ tərkibli nümunələrin ilkin

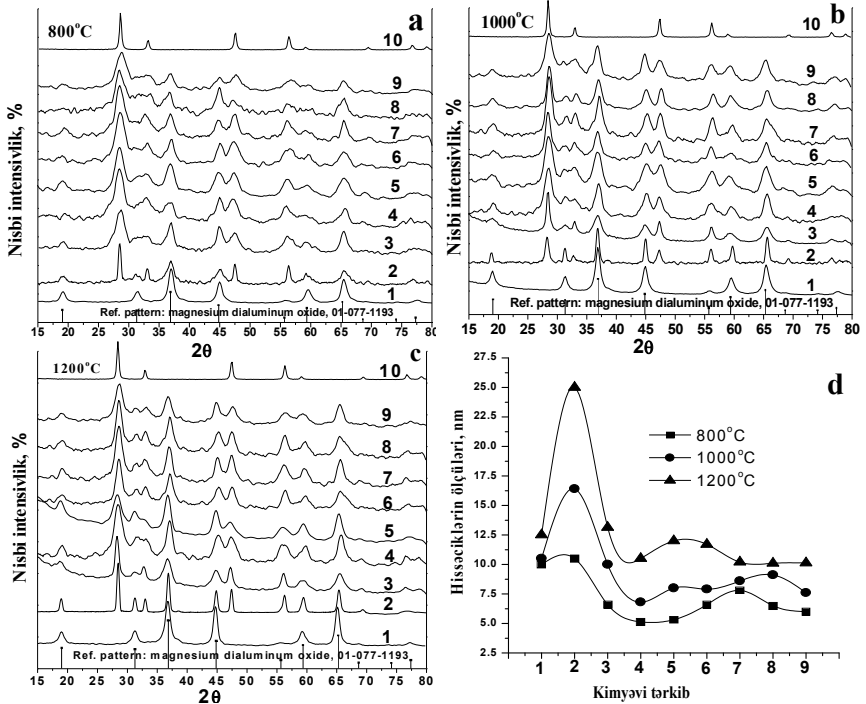
hazırlanmış məhlul qarışığının 250-300°C –də yandırılmasından əmələ gələn quru qalığının termoqravimetrik analizi aparılmışdır.



Şəkil 8. $MgAl_2O_4$, $Ce_{0.05}Mg_{0.95}Al_2O_4(2)$, $Ce_{0.05}Pr_{0.05}Mg_{0.90}Al_2O_4$ (3), və $Ce_{0.05}Pr_{0.05}Ln_{0.05}Mg_{0.85}Al_2O_4$ nümunələrinin Ln- Nd^{3+} (4), Sm^{3+} (5), Eu^{3+} (6), Gd^{3+} (7), Tb^{3+} (8) və Yb^{3+} (9), CeO_2 (10) difraktoqramları (a, b və c) və nümunələrin ölçülərinin tərkibdən asılılığı (d).

Tədqiqat nəticəsinə şpinel quruluşlu nanohissəciklərin əmələgəlmə rejimi müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nümunələrin kristallaşması 700°C-dən sonra başlayır və 800°C-də mükəmməl kristallar formalaşır və tərkib stabilləşir. Bütün nümunələr 800, 1000, 1200°C-də 2 saat ərzində dəmlənmiş və bu zaman kiçik dispersiyə malik müxtəlif xətti ölçülü tozvari kristal

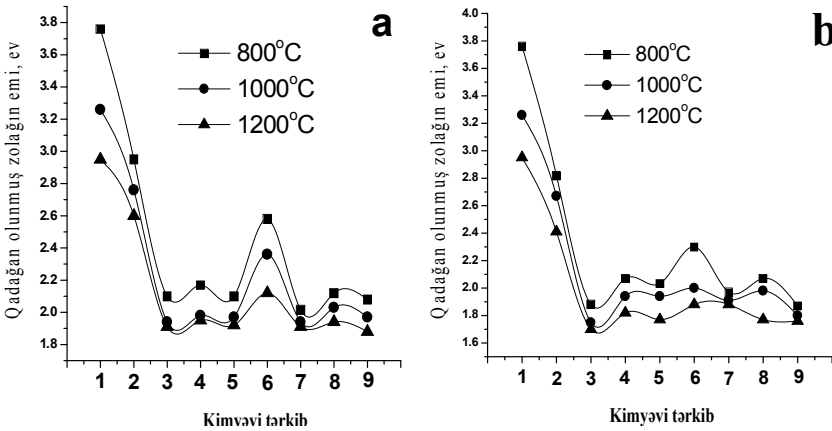
maddələr alınmışdır. Şəkil 8 (a,b,c) və şəkil 9 (a,b,c)-də $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ və $Ce_{1-(x+y)}Pr_xLn_yO_{2-y/2}$ fazalarının difraktoqramları verilmişdir. Dəmləmə temperaturalarının artması ilə şpinel fazanın rentgenrefleksləri daha aydın və intensiv olur. Bu isə kristalların ölçülərinin böyüməsi ilə əlaqədardır (şəkil 8 (d) və 9 (d)).



Şəkil 9. $MgAl_2O_4$ $Ce_{0,1}Mg_{0,90}Al_2O_4$ (2), $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Mg_{0,8}Al_2O_4$ (3), və $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,70}Al_2O_4$ (a, b, c) nümunələrin Ln- Nd^{3+} (4), Sm^{3+} (5), Eu^{3+} (6), Gd^{3+} (7), Tb^{3+} (8) və Yb^{3+} (9), CeO_2 (10) termiki dəmləmədən sonra difraktoqramları və hissəciklərin ölçüləri (d).

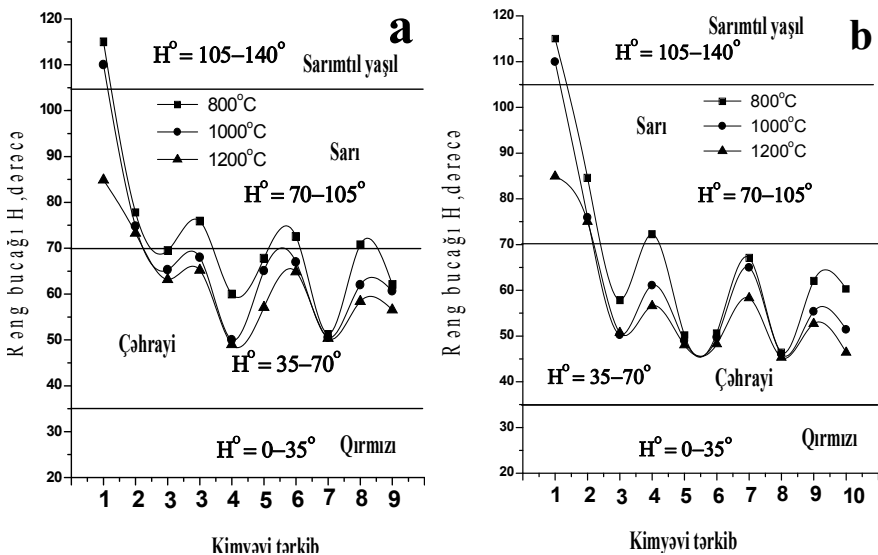
Nümunələrin infraqırmızı dalğa oblastında buraxma spektrləri müəyyən edilmişdir. Bu spektroskopik tədqiqat əsasında oktaedrik (AlO_6) və tetraedrik (MgO_4) qruplar üçün xarakterik olan rəqslər alınmışdır. Həmçinin, nümunələrin $MgAl_2O_4$ üçün $698-513nm$ $Ce_{0,05}Pr_{0,05}Ln_{0,05}Mg_{0,85}Al_2O_4$ ($694-517sm^{-1}$) və $Ce_{0,1}Pr_{0,1}Ln_{0,1}Mg_{0,70}Al_2O_4$ ($698-521 sm^{-1}$) təşkil edir və bir-birindən görüldüyü kimi az fərqlənir.

Bütün nümunələr üçün ultrabənövşəyi və görünən oblastda udma spektrləri çəkilmiş və onların qadağan olunmuş zolaqlarının eni müəyyən edilmişdir (şək.10). Şəkildən görüldüyü kimi dəmləmə temperaturunun artması və şpinel tərkibinə NTE əlavə edilməsi nümunələrin qadağan olunmuş zolağının enini azaldır və nümunələr dielektrikdən yarımkeçirici hala keçir. Təcrübələrimiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, nümunələr yalnız Ce - la aşqarlandıqda sarı rəng alınır. Seriumla yanaşı digər nadir torpaq elementləri şpinel fazanın tərkibinə aşqar kimi vurulduqda rəngi dalğa uzunluğunun böyük olan sahəsinə sürüşdürür və onu intensivləşdirir.



Şək. 10. 800, 1000 və 1200°C-də 2 saat ərzində dəmlənmiş $MgAl_2O_4(1)$, $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4(2)$, $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4(3)$, $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ ($x=0.05(a)$ və $0.10(b)$) ($Ln- Nd^{3+}(4)$, $Sm^{3+}(5)$, $Eu^{3+}(6)$, $Gd^{3+}(7)$, $Tb^{3+}(8)$ и $Yb^{3+}(9)$) nümunələrinin qadağan olunmuş zolağının eninin temperaturdan asılılığı.

Şpinel əsaslı piqmentlərin rəng xarakteristikalarını müəyyən etmək üçün əks etmə diffuziya əyrilərindən istifadə edilmişdir (Şək. 11a və 11b). Rəng proqramına əsasən $CIE - L^*a^*b^*$ rəng parametrləri müəyyən edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, serium tərkibli nümunələri əlavə olaraq prazeodim və digər lantanoidlərlə aşqarlandıqda piqmentlərin rəngi sarıdan qırmızıya doğru dəyişir. Şəkil 12 – də rəngin doyarlılığının temperatur və tərkibdən asılılığı verilmişdir.



Şəkil 11. 2 saat ərzində 800, 1000 və 1200°C-də dəmlənmiş $MgAl_2O_4(1)$, $Ce_xMg_{1-x}Al_2O_4(2)$, $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4(3)$, $Ce_xTb_xMg_{1-2x}Al_2O_4(4)$, $Ce_xPr_xLn_xMg_{1-3x}Al_2O_4$ ($x=0.05(a)$ və $0.10(b)$) ($Ln- Nd^{3+}(5)$, $Sm^{3+}(6)$, $Eu^{3+}(7)$, $Gd^{3+}(8)$, $Tb^{3+}(9)$ və $Yb^{3+}(10)$) nümunələrinin rəng bucağının tərkibdən asılılığı.

Nəticələr

- İlk dəfə aşağıtemperaturlu yanma metodu ilə və termiki emal etməklə $MgAl_2O_4$, onun əsasında $Mg_{1-x}Ln_xAl_2O_4$; $Mg_{1-2x}[Ce_xLn_x]Al_2O_4$ və $Mg_{1-3x}[(CePrLn)_x]Al_2O_4$ nanokristalları alınmışdır.
- Bir əvəzli $Mg_{1-x}Ln_xAl_2O_4$ kristalları yalnız şpinel fazadan ibarətdir ($Mg_{1-x}Ce_xAl_2O_4$ –dən başqa). İki və üç əvəzli $Mg_{1-2x}[(CeLn)_x]Al_2O_4$ və $Mg_{1-3x}[(CePrLn)_x]Al_2O_4$ kristallarında isə CeO_2 , PrO_2 və Ln_2O_3 fazalarının da refleksləri müşahidə olunur.
- Termoqravimetrik, rentgenoqrafik analiz metodları ilə müəyyən edilmişdir ki, nümunələrdə kristallaşma 700°C-də başlayır, daha təkmil kristallar isə 1000°C-də formalaşır.
- Şerer hesablama metodu və eksperimental metodlarla hissəciklərin ölçüləri təyin edilmiş və hissəciklərin ölçülərinin 5-33 nm tərtibdə olduqları təsdiq edilmişdir.

5. Sintez edilmiş maddələrin şpinel quruluşlu olduqları müəyyən edilmiş və onların optiki qadağan olunmuş zolağının eni təyin edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, qadağan olunmuş zolağın eni lantanoidlərlə aşqarlandıqda və dəmləmə temperaturu artdıqca azalır.
6. Alınmış fazaların UQ spektrlərinə görə oktaedrik və tetraedrik (AlO_6) və (MgO_4) qruplar aşkar edilmişdir və şpinel quruluşun olması təsdiq edilmişdir.
7. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış piqmentlər şirələmə işlərində işlədilə bilər və onlar aqressiv mühitə qarşı davamlıdırlar.

Dissertasiya işinin məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə öz əksini tapmışdır:

1. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез наночастиц керамического пигмента $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ методом горения.// Вестник Бакинского Университета, серия естественных наук, 2012, № 2, с. 5-12.
2. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Получение нано-композитов $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ln}$ и $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}$, Ln посредством металлоорганических предшественников.//Тезисы VI Всеросс. конференции по физико-химическим процессам в конденсированных средах и на межфазных границах, Фагран-2012, Воронеж, 2012, с. 281-283.
3. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Неорганические наноразмерные пигменты $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{PЗЭ}$.//Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların Kimyanın aktual problemləri VI Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2012, s. 7.
4. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез наночастиц $\text{Pr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0,05-0,1$) методом горения и исследование их свойств.//Азербайджанский химический журнал, 2012, № 4, с. 61-66.
5. Ali A. A., Allazov M.R., Ilyasli T. M. Synthesis and characterization Studies of inorganic pigment based on rare earth doped magnesium aluminates using combustion synthesis.//1st

- international conference on science diplomacy and developments in chemistry, Alexandria, Egypt, 2012, p. 180.
6. Ali A. A., Allazov M. R., Ilyasli T. M. Synthesis and characterization of magnesium aluminates spinel via combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel.//Caspian Journal of Applied Sciences Research, 2013, v. 2(2), p. 85-90.
 7. Ali A. A., Allazov M. R., Ilyasli T. M. Fabrication and study $Tb^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ by combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel.//International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, 2013, v. 3, № 1, p. 358-367.
 8. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез и исследования наночастиц $\text{Nd}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$.// I Международная конференция по химии и химической технологии, Баку, 2013, с. 380-386.
 9. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Зависимость ширины запрещенной зоны $\text{Pr}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.1$) от размеров наночастиц.//VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам, Санкт-Петербург, 2013, с.15-16
 10. Ибрагимова Ф.С., Мамедов С. Г., Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез и исследования наночастиц $\text{Ce}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$ со шпинельной структурой. //Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların Kimyanın aktual problemləri VI Respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2013, s. 122-123.
 11. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Синтез шпинели и ее легированных редкоземельными элементами наночастиц методом горения.// Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции, Молодежь и наука на Севере, Сыктывкар, 2013, с. 4-5.
 12. Ali A. A., Karasu B., Allazov M. R. and Ilyasli T. M. Study of ceramic pigments Based On $\text{Ce}_x\text{Pr}_x\text{Sm}_x\text{Mg}_{1-3x}\text{Al}_2\text{O}_4$ system using combustion synthesis.//The Proceedings of the 1st

International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition conference, PPM 2013, p. 971-975.

13. Ali A. A., Karasu B., Allazov M. R. and Ilyasli T. M. Synthesis and study of $Ce_xPr_xMg_{1-2x}Al_2O_4$ ceramic pigment by combustion method using malonic acid dihydrazide as fuel.//International Journal of Scientific &Engineering Research, 2013, № 4(8), p. 1686-1690.
14. Ali A. A., Karasu B., Allazov M. R. and Ilyasli T. M. Synthesis, Characterization and Study of the Effect of Yb^{3+} on $MgAl_2O_4$ Spinel Structure via Combustion Method.//Chemistry Journal, 2013, № 3(5), p. 133-138.
15. Али А. А., Аллазов М. Р., Ильяслы Т. М. Получение нанокомпозитов $Sm_xMg_{1-x}Al_2O_4$ методом низкотемпературного горения. // Кимья problemləri, 2013, № 3, s. 389-393.

АЙМАН АВАДАЛИ АБДЕЛ РАЗИК
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ
ПИГМЕНТОВ ТИПА $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Ln: Sm, Eu, Yb, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb)
РЕЗЮМЕ

Неорганические керамические пигменты на шпинельной основе, легированные редкоземельными элементами состава $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb и Yb) были синтезированы методом низкотемпературного горения предшественника – комплексных соединений соответствующих металлов с дигидразидами малоновой кислоты. Аморфные продукты разложения и горения кристаллизировались в течение 2 часов изотермическим отжигом при 800, 1000 и 1200°C соответственно. Полученные наночастицы размером 5-33 нм были исследованы методами термогравиметрического, рентгенофазового, спектрального (спектр поглощения в ИК, видимой и УФ областях и спектр диффузного отражения в видимой области) и электронно-микроскопического анализа. По результатам термогравиметрического анализа определены температуры начала кристаллизации, которые составляли выше 700°C. Для получения совершенных кристаллов образцы отжигались при 800, 1000 и 1200°C. Средний размер кристалликов определены расчетным методом Шерера и с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Установлены гистограммы распределение наночастиц по размерам. По краю собственного поглощения определены оптические ширины запрещенной зоны, которые значительно уменьшаются с увеличением размеров наночастиц. В легированных образцах край собственного поглощения смещаются в стороны длинных волн. Однозамещенные церием образцы шпинельной структуры имеют желтый цвет. По цветовым параметром двухзамещенные $\text{Ce}_x\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (где Ln-Pr³⁺ и Tb³⁺) и трехзамещенные $\text{Ce}_x\text{Pr}_x\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (где Ln-Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ и Yb³⁺) образцы имеют желтой оранжевый цвет. С участием этих пигментов приготовлены составы для глазурования керамических поверхностей и испытаны их термическая устойчивость (при 1000°C в течение 45 мин) и химическая индифферентность по отношению к кислой и щелочной среде.

AYMAN AWAD ALI ABDEL RAZIK
SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF CERAMIC
PIGMENTS $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ TYPE (Ln: Sm, Eu, Yb, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb)

SUMMARY

Inorganic ceramic materials based on spinel structure doped with rare-earth elements (Ln: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Yb) were synthesized by combustion methods. Malonic acid dihydrazide have been used to form the corresponding metal complexes as the precursor. The combustion of precursor was produced an amorphous material which following by annealing at different calcination temperature (800, 1000 and 1200°C) for 2 h. Nanoparticle size was produced with 5-33 nm and studied by using different tools such as thermal analysis, x-ray diffraction, infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, uv-visible spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy. According to the result of thermogravimetric analysis, the phase crystallization was started at temperature higher than 700°C and the perfect crystals were formed after annealing at 800, 1000 and 1200°C. The average crystal size calculated from x-ray diffraction using Scherrer equation and transmission electron microscopy using photograph and histogram distribution. Optical band gap was determined by the edge of absorption band. Band gap was reduced with increasing particle size of material and calcination temperatures. In doped samples, absorption edge shifted to the red side. Infrared spectra gave us two bands after annealing at 1000°C for 2 h. between 400-700 cm^{-1} which characterized for tetrahedral and octahedral in spinel structure. The doping of spinel structure by cerium, shifted the band gap to yellow region. The doping of spinel structure by Ce^{3+} and Ln^{3+} shifted the band gap to orange region (as Ln-Pr^{3+} and Tb^{3+}) and to yellow region (as Ln: Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} and Yb^{3+}). The doping of spinel structure by Ce^{3+} , Pr^{3+} and Ln^{3+} shifted the band gap to orange region (as Ln: Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} and Yb^{3+}). Orange ceramic pigment characterized by diffuse reflectance spectroscopy. Samples with composition $\text{Ce}_{0.1}\text{Ln}_{0.1}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ (as Ln: Pr^{3+} and Tb^{3+}) and $\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Ln}_{0.1}\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Ln: Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} and Yb^{3+}) give yellow-orange color on glaze annealing at 1000°C for 45 min. The acid and base don't affect the powder and colored glaze.

Kağız formatı 60x84 1/16
Sayı 100

«Bakı Universiteti» nəşriyyatı,
Bakı ş., AZ 1148, Z.Xəlilov Küçəsi, 23.

На правах рукописи

АЙМАН АВАД АЛИ АБДЕЛ РАЗИК

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ТИПА $Ln_xMg_{1-x}Al_2O_4$,
(Ln: Sm, Eu, Yb, Pr, Ce, Nd, Gd, Tb)**

Специальность: 2303.01– Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертация на соискание ученой степени
доктора философии по химии

БАКУ-2014